

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/041937 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 77/00, 77/02, 77/06, C08K 3/04, 3/00, C08G 69/48

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;  
Mozartstr. 17, 80336 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012131

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. Oktober 2003 (31.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 51 294.9 4. November 2002 (04.11.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): EMS-CHEMIE AG [CH/CH]; Reichenauerstrasse, CH-7013 Domat/Ems (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHWITZER, Alwin, Hermann [CH/CH]; Via Calundis 11, CH-7013 Domat/Ems (CH). HEWEL, Manfred [CH/CH]; Via Tuarga 6, CH-7013 Domat/Ems (CH). SCHMID, Eduard [CH/CH]; Valbeuna, CH-7013 Domat/Ems (CH). LAUDONIA, Ivano [CH/CH]; Neudorfstrasse 60, CH-7430 Thusis (CH).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/041937 A1

(54) Title: POLYAMIDE MOLDING MATERIAL, MOLDED ARTICLES THAT CAN BE PRODUCED THEREFROM AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYAMIDFORMMASSE, DARAUS HERSTELLBARE FORMTEILE UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a novel polyamide molding material for highly lustrous and rigid polyamide molded articles that contains a polyamide mixture consisting of a semicrystalline linear polyamide, a special branched graft polyamide, an amorphous polyamide, reinforcing substances as well as conventional additives.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine neue Polyamidformmasse für hochglänzende, steife Polyamidformkörper die eine Polyamidmischung bestehend aus einen semikristallinen linearen Polyamid, einem speziellen verzweigten Pfropf-Polyamid, sowie einem amorphen Polyamid und Verstärkungsstoffe sowie übliche Zusätze enthält.

Polyamidformmasse, daraus herstellbare Formteile und  
deren Verwendung

Die Erfindung betrifft verstärkte Polyamidformmassen mit verbesserten Verarbeitungsverhalten, erhöhter Fließfähigkeit und daraus hergestellte Formkörper mit verbesserter Oberflächenqualität und verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere im konditionierten Zustand nach Feuchtigkeitsaufnahme. Die erfindungsgemäße Formmasse eignet sich zur Herstellung von Formteilen, insbesondere mit grossen Wandstärken, oder anderen Halbzeugen oder Fertigteilen, die z.B. durch Extrusion, Extrusionsblasformen, Extrusionsstreckblasformen, Pultrusion, Spritzguss, Mikrospritzguss, GIT-Spritzguss, Spritzblasen oder anderen Verformungstechniken herstellbar sind.

Verstärkte Polyamide spielen eine zunehmende Rolle im Bereich der technischen Konstruktionswerkstoffe, die

neben hoher Steifigkeit, Zähigkeit und Wärmeformbeständigkeit für Einsätze im Sichtbereich eine optimale Oberflächenqualität zeigen müssen. Einsatzgebiete sind Innen- und Aussenteile im Bereich Automobil und anderer Transportbereiche, Gehäusematerial für Geräte und Apparate für die Telekommunikation, Unterhaltungselektronik, Haushaltsapparate, Maschinenbau, Heizungsbereich und Befestigungsteile für Installationen. Aussenteile, die der Bewitterung ausgesetzt sind, benötigen zusätzlich eine entsprechende Stabilisierung, um mehrere Jahre die notwendige Funktion zu gewährleisten.

Der besondere Vorteil von verstärkten Polyamiden liegt im aussergewöhnlich guten Verbund zwischen Polymermatrix und Verstärkungsstoffen. Dadurch sind hohe Verstärkungsgrade, die zu hochsteifen Produkten führen, möglich, die aufgrund der niederen Schmelzviskosität von Polyamiden im Spritzgussverfahren gut verarbeitbar sind.

Nachteile von verstärkten Polyamidformmassen wie beispielsweise glasfaserverstärktes Polyamid 6 (PA6) liegen im starken Abfall der mechanischen Eigenschaften (Steifigkeit, Bruchspannung) und im starken Anstieg der Bruchdehnung durch Wasseraufnahme im Normklima.

Hohe Anteile an Verstärkungsstoffen, wie beispielsweise Glasfasern, Carbonfasern oder andere, in einer schnell erstarrenden, teilkristallinen Polymermatrix reduzieren die Fliessfähigkeit beispielsweise bei der Spritzgiessverarbeitung und führen zu reduzierter Oberflächenqualität. Deshalb führen verstärkte Formmassen aus teilkristallinen Polyamiden (PA6, PA66, PA6T/66 etc.) aufgrund der hohen Schmelztemperatur

und einer sehr hohen Kristallisationsgeschwindigkeit zu schlechten Oberflächen insbesondere bei hohen Verstärkungsanteilen und bei Formteilen mit hoher Wandstärke. In diesen Fällen versucht man den Füllgrad niedrig zu halten und die Steifigkeit durch Verripung zu erzielen.

Es ist bekannt, dass durch verzweigte Polymere die Fliessfähigkeit von Polymerschmelzen erhöht und die Lösungsviskositäten/Schmelzviskositäten abgesenkt werden können. Verzweigte Polyamide zur Fliessverbesserung sind ebenso bekannt und Ihre Herstellung kann über verschiedene Arten erfolgen.

In der EP 1 120 443 A2 werden transparente Polyamidmischungen beschrieben, in der zur Fliessverbesserung eine verzweigte Polyamidkomponente auf Basis des transparenten Polyamids eingesetzt wird. Die resultierenden, unverstärkten Mischungen sind steifer aber geringer in der Kerbschlagzähigkeit als die rein transparenten Polyamide. Das verzweigte Polyamid wird über ein Polyamin-Dendrimer hergestellt. Als Basis der Mischungen müssen transparente Polyamide eingesetzt werden und die Mischungen müssen transparent bleiben.

Auch EP 0 672 703 A1 beschreibt den Aufbau von verzweigten, sternförmigen Polyamiden aus linearen Polyamiden mit Dendrimeren als Verzweigern zur Fliessverbesserung.

Der Aufbau von sternförmigen Polyamiden aus Lactamen wird in der EP 0 832 149 B1 durch einen 2-stufigen Prozess mit einem Triazinderivat oder einem trifunktionalen Amin als Verzweiger beschrieben. Die resultierenden sternförmigen (3 Arme) Polyamide zeigen ei-

ne Reduktion der Schmelz- und Lösungsviskosität. Weiterhin liefert die Lactampolymerisation mit den Verzweigern eine Mischung aus niedermolekularen, linearen Polyamiden und verzweigten Polyamiden.

5

Die Herstellung von H-förmigen Polyamiden aus Lactamen oder Aminocarbonsäuren mit mindestens trifunktionellen Aminen (Dendrimere) oder trifunktionellen Carbonsäuren als verzweigende Strukturen ist aus

10

DE 19 654 179 A1 bekannt. Die H-förmigen Polyamide zeigen ein verbessertes Fliessverhalten mit guten mechanischen Eigenschaften. In dieser Schrift wird nur auf die Herstellung der verzweigten Polyamide eingegangen und keine verstärkten Formmassen beschrieben.

15

Verfahren zur Herstellung von verzweigten Ppropfpolyamiden (AB-Typ), welche als unverstärkte Blendkomponente oder als Schmelzkleber verwendbar sind, aus Diaminen und Dicarbonsäuren über Vorkondensate, die zu vernetzen scheinen, oder über einen hydrolytischen Abbau von z.B. PA66 mit Polyaminen als verzweigende Struktur werden in EP 1065 232 A2 beschrieben.

25

Weiterhin sind aus der EP 1 065 236 A2 hydrolysestabile, niederviskose, verzweigte Polyamide bekannt die in einem Batchverfahren aus Caprolactam und einem Polymamin hergestellt werden. Die erhaltenen Polyamide werden vorzugsweise als unverstärkte lösemittel- und kraftstoffbeständige Formmassen eingesetzt.

30

In der US 5,480,994 werden hochverzweigte, hyperbranched Polyamide/Polyester vorgestellt, die mit semi-kristallinen oder amorphen Thermoplasten zur molekularen Verstärkung gemischt werden.

35

In dem oben aufgeführten Stand der Technik werden aber keine verstärkten, Polyamidformmassen mit verzweigten Polyamiden beschrieben, und die Auswirkung der verzweigten Polyamide auf die Fliessfähigkeit der verstärkten Formmassen und die mechanischen Eigenschaften, auch nach Feuchtigkeitsaufnahme, und die Oberflächenqualität von daraus hergestellten Formteilen wird nicht beschrieben.

Die WO 0 068 298 beschreibt die Herstellung von hochverzweigten, hyperbranched, dendrimer ähnlichen Polyamiden (PA6) mit kurzen PA6 Armen, von 2 -10 Caprolactam-Einheiten pro Arm, als Additiv zur Schmelzeflussverbesserung von verstärkten, thermoplastischen Formmassen. Die so hergestellten Formmassen zeichnen sich durch eine höhere Bruchspannung und einen höheren Tg aus.

Auch in der EP 1099 727 A2 werden verstärkte Polyamidformmassen vorgestellt. Sie bestehen aus Mischungen von thermoplastischen Polyamiden mit hochverzweigten, sogenannten hyperbranched, Polyetherimiden, die durch die Polymerisation von 1-Oxazolinen erhalten werden. Die Formmassen zeichnen sich durch eine verbesserte Fliessfähigkeit und eine Reduktion des kristallinen Anteils aus.

In der WO 0 196 474 wird die visuelle Oberflächenverbesserung von Spritzgussteilen beschrieben, in dem man lineare teilkristalline Polyamide mit stark verzweigtem, Polyamid 6, mit kurzen Polyamid 6 Armen, und Verstärkungsstoffen mischt.

Auch in diesem Stand der Technik wird keine Lösung für Formkörper aus verstärkten Polyamidmischungen mit ansprechender Oberflächenqualität und guten mechanischen Eigenschaften beschrieben.

schen Eigenschaften nach Feuchtigkeitsaufnahme gegeben. Weiterhin sind die Herstellungsweisen der verzweigten Polyamide zur Fliessverbesserung in den aufgeführten Schriften meist sehr aufwendig mit zum Teil mehrstufigen Prozessen, oder sie liefern keine definierten Strukturen, oder die Strukturen zur Verzweigung sind sehr teuer und stehen in keinem Verhältnis zu ihrem Nutzen.

Aufgabe ist es daher, Polyamidformmassen zu finden, die bei hohen Füllgraden eine hohe Schmelzefliessfähigkeit besitzen und einen hohen Glanz an Formteilen zeigen. Die Formmassen sollen im trockenen und konditionierten Zustand möglichst geringe Differenzen in den mechanischen Eigenschaften aufweisen, möglichst hohe Wärmeformbeständigkeiten und moderate Verarbeitungstemperaturen besitzen.

Diese Aufgabe wird in bezug auf die Formmasse durch die Merkmale des Anspruchs 1 und in bezug auf die Formteile auch die Merkmale des Anspruchs 15 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Überraschenderweise wurde somit gefunden, dass durch den Zusatz von verzweigten, hochfliessfähigen Ppropf-Polyamiden, die sich aus linearen, semikristallinen Polyamiden ableiten, zu linearen semikristallinen Polyamiden und amorphen Polyamiden Formmassen erhalten werden, die bei hohen Verstärkungsanteilen eine hohe Steifigkeit, eine hohe Bruchspannung, eine hohe Schlagzähigkeit auch nach Feuchtigkeitsaufnahme zeigen und eine hohe Fliessfähigkeit der Schmelze bzw. eine niedere Lösungsviskosität besitzen und daraus hergestellte Formkörper eine hohe Oberflächenqualität aufweisen.

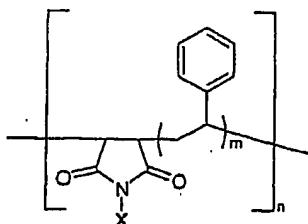
Wesentlich bei der Polyamidmischung A) ist dabei nicht nur, daß sie eine Kombination eines semikristallinen linearen Polyamids a) mit einem verzweigten Ppropfpolyamid b) aufweist, sondern daß das Ppropfpolyamid b) besondere Bedingungen erfüllen muß.

5

Gemäß Patentanspruch 1 ist das Ppropfpolyamid b1) aus einer Styrol-Maleinimid-Grundstruktureinheit der allgemeinen Formel 1

10

15



20

25

30

35

wobei m für 1-5 und n für 3-15 steht aufgebaut, wobei die Molmasse der Grundstruktureinheit zwischen 600 und 9000 g/mol liegt und daß an der Stelle x eine Polyaminsäurekette angepfropft wurde. Ein derartiges Ppropfpolyamid ist grundsätzlich im Stand der Technik bekannt. Hierzu und auf ein diesbezügliches Verfahren zur Herstellung von derartigen Ppropfpolyamiden wird auf die EP 0 409 115 B1 verwiesen. Auf den Offenungsgehalt dieses Dokumentes wird ausdrücklich Bezug genommen. Bevorzugt ist es danach, wenn die Styrolmaleinimid-Grundstruktureinheit der Formel I über Imidbindungen bei x mit den Polyaminsäureketten verknüpft ist. Ganz besonders bevorzugt liegt dann die Molmasse zwischen 10.000 und 100.000 g/mol.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß ein Ppropfpolyamid b.2.) eingesetzt wird, das erhalten worden ist durch hydrolytische Polymerisation aus Aminosäuren und/oder Lactamen als Grundbausteinen, wo-

bei bevorzugt mindestens 50 Gew.-% der Polymermoleküle mehr als eine Kettenverzweigung besitzen. Bei der Herstellung werden dabei der Schmelze der Grundmonomeren verzweigten wirkenden Komponenten in folgender Zusammensetzung zugesetzt:

5            b.2.1) 5-150 µMol/g Polymeres eines mindestens trifunktionellen, aus einem Amin oder einer Carbonsäure bestehenden Monomer sowie

10          b.2.2) 2-100 µMol/g Polymeres eines mindestens trifunktionellen, wenn b.2.1 ein Amin ist aus einer Carbonsäure oder wenn b.2.1 eine Carbonsäure ist, aus einem Amin bestehenden Monomeren.

15          Gegebenenfalls kann noch 5 bis 450 µMol/g Polymeres eines bei einer üblichen Polykondensation monofunktionell wirkenden Monomeren zugesetzt werden.

20          Derartige Ppropfpolyamide sind in der EP 0 345 648 A2 beschrieben auf dessen Offenbarungsgehalt wird deshalb ebenfalls ausdrücklich Bezug genommen.

25          Von besonderer Bedeutung ist dabei, dass das Ppropf-Polyamid b) sich bevorzugt von PA6, PA11 und/oder PA12 ableitet und mehr als 3 Arme besitzt. Die Molekulargewichte der einzelnen Arme müssen hoch genug sein um ein Verhakungshetzwerk auszubilden um dadurch keinen Abfall der Zähigkeit zu erzeugen. Bevorzugt ist es ebenfalls, wenn die relative Viskosität (1 % in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 23 °C) < 2,2 und 30 °C über der Schmelztemperatur eine Schmelzeviskosität ( $\gamma = 500/s$ ) < 50 Pas beträgt. Weiterhin ist es wichtig, dass, bei Mischungen das zahlenmittlere und gewichtsmittlere Molekulargewicht des Ppropf-Polyamids, bestimmt über Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), ungefähr den Mole-

30

35

5 kulargewichten der linearen Polyamide entsprechen und dass das Ppropf-Polyamid eine deutliche Fliessverbesserung der Schmelze ermöglicht. Ebenso ist es besonders wichtig, dass das Ppropf-Polyamid leicht auf für Polyamide üblichen Polymerisationsanlagen hergestellt werden kann. Die Oberflächengüte von Formkörpern kann über den Glanzwert gemessen oder visuell beurteilt werden.

10 Aus stofflicher Sicht umfaßt die Polyamidmischung A) bei den semikristallinen linearen Polyamiden a) solche, die z.B. ausgewählt sind aus PA6, PA66, PA12, PA6T, PA6T12, PA12T, wobei hier auch die Terephthalsäure (T) teilweise durch Isophthalsäure (I) oder Adipinsäure ersetzt sein kann oder Mischungen hiervon.

15 20 Die Polyamidmischung A) enthält weiterhin ein amorphes Polyamid c). Bevorzugt ist dieses ausgewählt aus PA MACM12, PA PACM12 oder Mischungen Copolyamide davon, sowie PA6I, PA MXDI, PA6I/MXDI, wobei Isophthalsäure (I) teilweise durch Terephthalsäure (T) oder Adipinsäure und MXDA teilweise durch PXDA ersetzt sein kann. Ganz besonders bevorzugt ist das amorphe Polyamid ausgewählt aus PA6I/6T und/oder PAMX-DI/MXDT/6I/6T.

25 Die Polyamidmischung A) ist dabei so aufgebaut, daß die Bestandteile lineares Polyamid a) Ppropfpolyamid b) und amorphes Polyamid c) sowie gegebenenfalls Ruß d) zusammen 100 Gew.-% ergeben.

30 35 Die Polyamidmischung A) enthält dabei 0,5-95 Gew.-% des semikristallinen linearen Polyamids a) und 5-99 Gew.-% des verzweigten Ppropfpolyamides b) sowie 0,5-40 Gew.-% des amorphen Polyamides c). Das Ppropfpolyamid ist dabei wie vorstehend erläutert, aufgebaut. Bevorzugt ist es, wenn die Polyamidmischung A) 0,5-

80 Gew.-% des semikristallinen linearen Polyamids a) und 15-98,5 Gew.-% des verzweigten Ppropfpolyamids b) sowie 1-35 Gew.-% des amorphen Polyamids c) enthält. Ganz besonders bevorzugt liegen die Gewichtsverhältnisse im Bereich von 1 bis 64,5 Gew.-% für das semikristalline lineare Polyamid a und 18-79,5 Gew.-% für das verzweigte Ppropfpolyamid b) und 20-35 Gew.-% für das amorphe Polyamid c). In diesem Fall sind dann 0,5-2 Gew.-% Ruß enthalten.

10 Neben der Polyamidmischung A) enthält die Formmasse 40 bis 235 Teile, bevorzugt 40 bis 150 Teile bezogen auf 100 Teile Matrixkomponente an Verstärkungsstoffe B). Die Verstärkungsstoffe B sind dabei ausgewählt aus Glasfasern, Glas-Rovings, Glaskugeln, Glaspulver, Polymerfasern, Carbonfasern, Metallfasern oder Mineralien wie Talkum, Kaolin, Wollastonit, die bevorzugt geringe Partikelgrößen, hohe Dispergierneigung und hohe Aspektverhältnisse aufweisen. Selbstverständlich sind auch Mischungen hiervon oder geeignete Masterbatches einsetzbar.

25 Die Formmasse enthält neben der Polyamidmischung A) und dem Verstärkungsstoff B) üblich bekannte Zusätze C). Derartige Zusätze sind z.B. Stabilisatoren, Gleitmittel, Farbstoffe, Metallfilter, metallische Pigmente, gestanzte Metallfilter, Flammschutzmittel, Schlagzähmodifikatoren, Antistatika, Leitfähigkeitsadditive, Antibeschlagmittel, optische Aufheller, Duftstoffe usw.

30 Die erfindungsgemäße Formmasse zeigt u. a. einen verbesserten Schmelzefluß.

35 Durch den verbesserten Schmelzefluß sowie durch die

reduzierte Kristallisationsgeschwindigkeit sind optisch hochwertige Formteile in grösseren Dimensionen herstellbar. Die Formteile besitzen eine hervorragende Oberflächenqualität ausgedrückt durch den Oberflächenglanz unter einem Winkel von 60° grösser als 75.

5 Ein besonderer Vorteil von Produkten mit sehr glatten Oberflächen, hergestellt aus der erfindungsgemässen Formmasse, zeigt sich in einer ausgezeichneten Metallisierbarkeit nach galvanischen-, Kaschier- und Bedämpfungsmethoden und einer ebenfalls ausgezeichneten Lackierbarkeit. Ferner können aus der erfindungsgemässen Formmasse hochwertige Produkte bei der Anwendung von Gas-Innendruck (GIT) oder Wasser-Innendruck Verfahren erhalten werden.

10

15 Durch den hohen Verstärkungsanteil der erfindungsgemässen Formmasse sind hochsteife Endprodukte herstellbar.

20 Zur Herstellung der erfindungsgemässen Formmasse können für die Herstellung von Polyamiden übliche Polymerisationsanlagen und für die Herstellung der Mischungen Kneter und/oder Ein- vorzugsweise Zweiwellenextruder, die geeignete Förder- und Knetelemente enthalten, eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Matrixkomponenten und alle Zuschlagstoffe/Additive in die Einzugszone des Extruders dosiert und die Verstärkungsstoffe über Sidefeeder, möglichst nahe der Austragsdüse, eingetragen und gemischt. Geeignete Massetemperaturen liegen zwischen 230 °C und 300 °C.

25 Wahlweise können einzelne Zusätze auch in Form von geeigneten Masterbatch Granulaten oder als Kompaktate eingesetzt werden.

30

35 Die Herstellung der Formteile, Halbzeuge, Extrudate

oder Hohlkörper erfolgt auf handelsüblichen Anlagen, wobei die geeigneten Verarbeitungstemperaturen zwischen 250 °C und 300 °C liegen. Bei der Verarbeitung können wahlweise einzelne Komponenten in Form von Masterbatch Granulaten oder Kompaktaten direkt in der Vorarbeitungsmaschine zugesetzt werden.

Bei der Herstellung der Ppropf-Polyamide und der linearen Polyamide können geeignete Regler zugesetzt werden um die Viskosität im gewünschten Bereich zu erhalten. Dabei werden vorzugsweise Monoamine oder Monocarbonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Regler wie 4-Amino-2,2,6,6-tetraalkyloperidin oder 2,6-Dialkylphenole mit Methylamin- oder Carboxylgruppe oder Reglertypen, die eine oder mehrere dieser Gruppen enthalten. Geeignete Zusatzmengen liegen bei 0,5 bis 5 mol% bezogen auf die eingesetzte Lactam- bzw. Diaminmenge.

Ferner können dem Polykondensationsansatz katalytisch wirksame Verbindungen auf Basis von Phosphorverbindungen, wie beispielsweise unterphosphoriger Säure, phosphoriger Säure oder Phosphorsäure, in Mengen von 10 bis 500 ppm zugesetzt werden, sowie geeignete Antioxidantien wie sterisch gehinderte Hydroxyphenole oder HALS-Stabilisatoren in Mengen von 0,05-0,5 Gew.-%.

Zur Verhinderung von Schaumbildung beim Polymerisations- oder Polykondensationsverfahren, können dem Polymerisationsansatz geeignete Entschäumer auf Silicon oder Siliconerivaten, bevorzugt in Form stabiler wässriger Emulsionen mit Kieselsäurezusatz in Konzentrationen von 10 bis 500 ppm, zugegeben werden.

Eine weitere Variante besteht in der Zugabe von Schichtsilikaten wie beispielsweise Montmorillonit, Bentonit oder Glimmer bevorzugt mit hohen Aspect-Verhältnissen, die direkt bei der Extrusion der Formmasse zugegeben werden und die im Endprodukt in exfolierter Form vorliegen können.

Der Polymerisations- oder Polykondensationsansatz kann wahlweise geeignete Trenn- und Gleitmittel, wie beispielsweise Fettsäureester, Wachse oder Fettsäureamide, enthalten.

#### Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken.

#### Messungen der Eigenschaften

Die Eigenschaften mit der Kennzeichnung „kond.“ wurden an konditionierten Prüfkörpern gemessen, die Eigenschaften mit der Bezeichnung „tro.“ wurden an trockenen Prüfkörpern gemessen. Die Konditionierung wurde nach ISO 1110 durchgeführt.

Die Messungen der thermischen Daten wurde an getrocknetem Granulat (120 °C/24h) mit einem Perkin Elmer DSC-Gerät mit Aufheizgeschwindigkeiten von 20 °C/min und Abkühlgeschwindigkeiten von 5 °C/min durchgeführt.

Die Schmelztemperatur wurde nach ISO 3146-C gemessen. Die Kristallisationstemperatur, Kristallisationsenthalpie und Kristallisationsgeschwindigkeit wurden im ersten Abkühlzyklus bestimmt. Zur Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur (Tg) wurde die Probe auf ca. Tg + 20 °C aufgeheizt, abgeschreckt und in einem

zweiten Aufheizzyklus (20 °C/min) gemessen.

Die mechanischen Eigenschaften Zug-E-Modul, Reissfestigkeit und Reissdehnung wurden durch Zugprüfungen an  
5 Normprüfkörpern nach ISO 527 gemessen.

Die Schlagzähigkeits- und Kerbschlagzähigkeitswerte wurden nach Charpy bei 23 °C nach ISO 179eU und ISO 179eA bestimmt.

10 Die Wärmeformbeständigkeiten (HDT A und HDT C) wurden nach ISO 75 gemessen.

15 Die Fliesslängen wurden in einer Spiralform 1,5 x 10 mm bei 290 °C Messestemperatur, 100 °C Formtemperatur und 1000 bar bestimmt.

20 Die Glanzmessungen wurden mit einem Lange-Farbmessgerät (Color-Pen) an Farbplättchen (FP) mit 3 mm Dicke bestimmt.

Eingesetzte Materialien:

- Grilon A28 (Fa. EMS-CHEMIE AG/CH) ein lineares, teilkristallines PA6 mit einer rel. Viskosität (1 % in 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 23 °C) von 2.81
- Grilon A23 (Fa. EMS-CHEMIE AG/CH) ein lineares, teilkristallines PA6 mit einer rel. Viskosität (1 % in 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 23 °C) von 2.44
- Grivory G21 (Fa. EMS-CHEMIE AG/CH) ein amorphes CoPolyamid (PA6I/6T)
- Glasfasern der Fa. Vetrotex
- PA6 Russ Masterbatch (Fa. EMS-CHEMIE AG/CH) mit 25% Russ-Anteil z.B.: Black Pearl 880 (Fa. Cabot)
- und für Polyamide übliche Additive unterschied-

licher Herkunft.

Als weiteres wird das für die Erfindung massgebliche, verzweigte Ppropf-Polyamid, ein verzweigtes Polyamid 5. 6 (PA6v), nach EP 0 409 115 eingesetzt, das folgendermassen hergestellt wird.

In einem 130 l Autoldaven wurden 1737 g SMA 1000 (o-  
ligomeres Styrol-Maleinsäureanhydrid Copolymer, Mn  
10 ~1000 g/mol mit ~7-8 Maleinsäureanhydrid-Einheiten;  
Fa. Atofina) mit 40909,5 g Caprolactam, 2353,5 g Tri-  
decylamin und 18 l Wasser eingefüllt, auf 265 °C auf-  
geheizt, bis ein Druck von 22 bar entstand, und bei  
diesem Druck 5 h gehalten. Danach wurde die Masse auf  
15 260 °C abgekühlt und während 6 h auf Normaldruck ent-  
spannt. Das verzweigte PA6 wurde ausgetragen, granul-  
lert, mit Wasser extrahiert, um restliches Caprolac-  
tam und Oligomere-Anteile zu entfernen, und getrock-  
net.

20 Das verzweigte PA6 (PA6v) hat im Vergleich zu Grilon  
A23 folgende Eigenschaften (Tabelle 1)

Tabelle 1 Eigenschaften PA6v:

Eigenschaft	PA6v	Grilon A23
rel. Viskosität (1% in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 23°C)	1.87	2.44
MVI (275°C/2.16kg) [ml/10min]	715	
MVI (275°C/5.00kg) [ml/10min]		≤ 280
H <sub>2</sub> O-Extrakt [%]	< 0.5	< 0.5
M <sub>n</sub> (GPC:PS Standard) [g/mol]	11800	14500
M <sub>w</sub> (GPC:PS Standard) [g/mol]	22200	29000
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1.88	2
Scherviskosität 250°C 100/s [Pa s]	17	192
Scherviskosität 250°C 500/s [Pa s]	16	159
Scherviskosität 250°C 2100/s [Pa s]	15	100
Scherviskosität 270°C 100/s [Pa s]	11	121
Scherviskosität 270°C 500/s [Pa s]	11	113
Scherviskosität 270°C 2100/s [Pa s]	11	77

5 Herstellung der Beispiele (B1-B4) und der Vergleichsbeispiele (VB1-VB3):

10 In einem Doppelwellenextruder ZSK25 (Fa. Werner & Pfleiderer / D) wurden die Komponenten nach Tabelle 2 folgendermassen bei einer aufsteigenden Zylindertemperatur von maximal 260° C extrudiert, indem in den Einzug bei 100 °C die Polyamidmischung mit Additiven eingebracht wurden und die Glasfasern über einen Si-defeeder (5-6 Zonen nach dem Einzug) in die Schmelze zudosiert wurden. Der Schmelzestrang wurde in einem Wasserbad gekühlt, granuliert und getrocknet.

15 Die so hergestellten Formmassen und daraus durch Spritzguss hergestellte Formteile haben die in Tabelle 3 aufgeführten Eigenschaften.

Tabelle 2 Zusammensetzung der Formmassen

Tabelle 3 Eigenschaften der Formmassen

	VB1	VB2	B1	B2	B3	B4	B5	B6
50/s [Pa s]	668					225	131	144
100/s [Pa s]	517					200	129	114
200/s [Pa s]	387					186	127	109
500/s [Pa s]	252					162	113	106
800/s [Pa s]	198					141	98	96
1000/s [Pa s]	176					129	89	87
2500/s [Pa s]	104					72	48	41

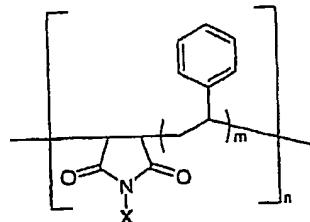
## Patentansprüche

5        1. Polyamidformmasse für hochglänzende, steife Po-  
lyamidformkörper enthaltend

10              A) 100 Teile einer Polyamidmischung aus  
a) 0,5-95 Gew.-% eines semikristallinen  
linearen Polyamids,  
b) 5-99 Gew.% eines verzweigten Ppropf-  
Polyamids  
b.1.) aus einer Styrol-Maleinimid-  
Grundstruktur der allgemeinen Formel 1

15

20



25        wobei -m für 1-5 und -n für 3-15 steht  
und die Molmasse der Grundstruktureinheit zwi-  
schen 600 und 9000 g/mol liegt und an der Stelle  
X angepfropften Polyaminsäureketten besteht  
und/oder

30        b.2.) erhalten durch hydrolytische Polymerisati-  
on aus Aminosäuren und/oder Lactamen als Grund-  
bausteine wobei der Schmelze der Grundbausteinen  
verzweigend wirkende Komponenten in folgenden  
Zusammensetzungen zugesetzt werden:

35        b.2.1.) 5-150 µMol/g Polymeres eines mindestens  
trifunktionellen, aus einem Amin oder einer Car-  
bonsäure bestehenden Monomeren sowie

b.2.2.) 2-100  $\mu\text{Mol/g}$  Polymeres eines mindestens bi-funktionellen, wenn b.2.1.) ein Amin ist aus einer Carbonsäure oder wenn b.2.1.) eine Carbonsäure ist aus einem Amin bestehenden Monomeren

5 c) 0,5-40 Gew.-% eines amorphen Polyamids sowie  
d) 0-2 Gew.-% Russ,  
wobei a + b + c + d zusammen 100 Gew.-% ergeben sowie

B) 40-235 Teile Verstärkungsstoffe sowie

10 C) für Polyamidformmassen übliche Zusätze.

2. Polyamidformmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamidmischung A) 0,5-80 Gew.-% des semikristallinen linearen Polyamids a), 15-98,5 Gew.-% des verzweigten Ppropf-Polyamids b), 1-35 Gew.-% amorphes Polyamid c) und 0-2 Gew.-% Russ d) enthält.

15 3. Polyamidformmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1-64,5 Gew.-% des semikristallinen linearen Polyamids a),  
18-79,5 Gew.-% des verzweigten Ppropf-Polyamids b), 20-35 Gew.-% amorphes Polyamid c) und 0,5-2 Gew.-% Russ d) enthält.

20 4. Polyamidformmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie bei Verarbeitungstemperaturen Schmelzviskositäten bei Scherraten von  $\gamma = 200/\text{s} < 300 \text{ Pas}$  und bei  $\gamma = 1000/\text{s} < 150 \text{ Pas}$  aufweist.

25 5. Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die semikristallinen, linearen Polyamide a) ausgewählt sind aus PA6, PA66, PA12, PA6T, PA6T12, PA12T, wobei die Terephthalsäure (T) teilweise

30 35

durch Isophthalsäure (I) oder Adipinsäure ersetzt sein kann oder Mischungen hiervon.

6. Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Ppropf-Polyamide b) eingesetzt werden, die sich von PA6, PA11, PA12 ableiten und mehr als 3 Arme aufweisen.
- 10 7. Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Ppropf-Polyamide b) eine relative Viskosität (1 % in H<sub>2</sub>S<sub>0</sub>4, 23 °C) < 2.2 und 30 °C über der Schmelztemperatur eine Schmelzviskosität ( $\eta = 500/\text{s}$ ) < 50 Pas aufweisen.
- 15 8. Polyamidformmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Ppropf-Polyamid b) inhärent Gleitmittel wie z. B. langketige n-Alkylene enthalten.
- 20 9. Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Ppropf-Polyamide b) eine Molekulargewichtsverteilung (GPC / Standard Polystyrol) aufweisen, die etwa der Verteilung des semikristallinen Polyamids a) entspricht.
- 25 10. Polyamidformmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das amorphe Polyamid c) ausgewählt ist aus PA MACM12, PA PACM12 oder Mischungen / CoPolyamide davon sowie PA6I, PAMXDI, PA 6I/MXDI wobei Isophthalsäure (I) teilweise durch Terephthalsäure (T) oder Adipinsäure und MXDA teilweise durch PXDA ersetzt werden kann.

11. Polyamidformmasse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das amorphe Polyamid c) ausgewählt ist aus PA6I/6T und oder  
5 PAMXDI/MXDT/6I/6T.
12. Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkungsstoffe B) ausgewählt sind aus Glasfasern, Carbonfasern, Mineralien wie Talk, Glimmer, Kaolin, Wollastonite, Nanocomposite, Whiskers und weiteren für Polyamid üblichen Verstärkungsstoffen oder Mischungen hiervon.  
10
13. Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamidformmasse A) übliche Zusätze C) enthalt.  
15
14. Polyamidformmasse nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusätze C) ausgewählt sind aus Schlagzähigkeits-Modifikatoren, UV-, Hitze- und Verarbeitungsstabilisatoren sowie Gleitmittel die auch inhärent im Ppropf-Polyamid enthalten sein können.  
20
15. Formteile hergestellt mit Formmassen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Formteile eine hervorragende Oberflächenqualität ausgedrückt durch den Oberflächenglanz unter einem Winkel von 60° grösser als 75 besitzen.  
30
16. Verwendung der Polyamidformmassen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, zur Herstellung von Formteilen durch Verarbeitungsverfahren  
35

wie Spritzguss, Extrusion, Extrusionsblasformen, GIT, WIT, Mikrospritzguss, Spritzblasen, Pultrusion, Tiefziehen oder weitere für Polyamide geeignete Verarbeitungsverfahren.

5

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass Bauteile für industrielle, optische, elektrische, sanitäre Anwendungen und oder Bauteile im Automobilbereich hergestellt werden.

10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C08L77/00 C08L77/02 C08L77/06 C08K3/04 C08K3/00  
 C08G69/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 265 472 B1 (NISHIOBINO KATUYA ET AL) 24 July 2001 (2001-07-24) column 3, line 11-30 column 3, line 46 -column 6, line 56 column 9, line 39 -column 10, line 33	1-17
Y	US 6 211 266 B1 (GRUTKE STEFAN ET AL) 3 April 2001 (2001-04-03) column 2, line 28 -column 3, line 21 column 4, line 17 -column 9, line 67	1-17
Y	EP 0 934 979 A (UBE INDUSTRIES) 11 August 1999 (1999-08-11) page 3, line 5 -page 5, line 24	1-17

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

23 February 2004

02/03/2004

Name and mailing address of the ISA

Authorized officer

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Gerber, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/12131

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 409 115 A (INVENTA AG) 23 January 1991 (1991-01-23) cited in the application claims 1-14 -----	1-17
Y	EP 0 345 648 A (INVENTA AG) 13 December 1989 (1989-12-13) cited in the application claims 1-20 -----	1-17

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12131

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6265472	B1	24-07-2001	DE JP	19925221 A1 2000053861 A		30-12-1999 22-02-2000
US 6211266	B1	03-04-2001	DE CA DE WO EP	19750725 A1 2309737 A1 59803148 D1 9925771 A2 1030888 A2		20-05-1999 27-05-1999 28-03-2002 27-05-1999 30-08-2000
EP 0934979	A	11-08-1999	JP EP US	11222553 A 0934979 A2 6136915 A		17-08-1999 11-08-1999 24-10-2000
EP 0409115	A	23-01-1991	DE DE EP JP JP	3923769 C1 59007911 D1 0409115 A2 2793023 B2 3115404 A		28-03-1991 19-01-1995 23-01-1991 03-09-1998 16-05-1991
EP 0345648	A	13-12-1989	DE DE EP ES JP JP	3917927 A1 58909415 D1 0345648 A2 2076172 T3 2064128 A 3084284 B2		14-12-1989 12-10-1995 13-12-1989 01-11-1995 05-03-1990 04-09-2000

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/12131
---

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>
IPK 7 C08L77/00 C08L77/02 C08L77/06 C08K3/04 C08K3/00 C08G69/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08L C08K C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 6 265 472 B1 (NISHIOBINO KATUYA ET AL) 24. Juli 2001 (2001-07-24) Spalte 3, Zeile 11-30. Spalte 3, Zeile 46 -Spalte 6, Zeile 56 Spalte 9, Zeile 39 -Spalte 10, Zeile 33	1-17
Y	US 6 211 266 B1 (GRUTKE STEFAN ET AL) 3. April 2001 (2001-04-03) Spalte 2, Zeile 28 -Spalte 3, Zeile 21 Spalte 4, Zeile 17 -Spalte 9, Zeile 67	1-17
Y	EP 0 934 979 A (UBE INDUSTRIES) 11. August 1999 (1999-08-11) Seite 3, Zeile 5 -Seite 5, Zeile 24	1-17 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

23. Februar 2004

02/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gerber, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12131

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 409 115 A (INVENTA AG) 23. Januar 1991 (1991-01-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-14 ----	1-17
Y	EP 0 345 648 A (INVENTA AG) 13. Dezember 1989 (1989-12-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-20 -----	1-17

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12131

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6265472	B1	24-07-2001	DE JP	19925221 A1 2000053861 A	30-12-1999 22-02-2000
US 6211266	B1	03-04-2001	DE CA DE WO EP	19750725 A1 2309737 A1 59803148 D1 9925771 A2 1030888 A2	20-05-1999 27-05-1999 28-03-2002 27-05-1999 30-08-2000
EP 0934979	A	11-08-1999	JP EP US	11222553 A 0934979 A2 6136915 A	17-08-1999 11-08-1999 24-10-2000
EP 0409115	A	23-01-1991	DE DE EP JP JP	3923769 C1 59007911 D1 0409115 A2 2793023 B2 3115404 A	28-03-1991 19-01-1995 23-01-1991 03-09-1998 16-05-1991
EP 0345648	A	13-12-1989	DE DE EP ES JP JP	3917927 A1 58909415 D1 0345648 A2 2076172 T3 2064128 A 3084284 B2	14-12-1989 12-10-1995 13-12-1989 01-11-1995 05-03-1990 04-09-2000